

551,137

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087786 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 65/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/003336**

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2004 (30.03.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 648.2 1. April 2003 (01.04.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAUBNER, Martin**
[DE/DE]; Hintere Liesgewann 24/8, 69124 Eppenheim
(DE). **PINKOS, Rolf** [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad
Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): **ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN-COPOLYMEREN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for the single-step production of polyoxyalkylene glycols by the copolymerisation of THF and alpha, omega diols in the presence of a heteropoly acid. Said method is characterised in that the content of organically bonded nitrogen in the alpha, omega diol is less than 15 ppm.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von THF und alpha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff im alpha, omega-Diol kleiner 15 ppm ist.



WO 2004/087786 A1

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen (Polyalkylenetherglykolen) durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran – im Folgenden kurz „THF“ genannt - mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren, bei dem vorbehandelte alpha, omega-Diole verwendet werden.
- 10 Polyoxyalkylenglykole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von elastischen Fasern, elastischen Konstruktionswerkstoffen und Beschichtungen. Man kann sie unter anderem durch Polymerisation von THF oder durch Copolymerisation von THF mit alpha, omega-Diolen wie z.B Neopentylglykol – im Folgenden kurz „NPG“ genannt - in Gegenwart kationischer Katalysatoren herstellen. Es ist beispielsweise aus
- 15 EP-A 126 471 bekannt, als Katalysatoren Heteropolysäuren zu verwenden. Durch dieses Verfahren werden Polyalkylenetherglykole einstufig zugänglich, während man nach anderen Verfahren zunächst die Ester der Polyoxyalkylenglykole erhält, die vor ihrer Verwendung auf dem Gebiet der Polymeren noch zu den Polyoxyalkylenglykolen hydrolysiert werden müssen.
- 20 Heteropolysäuren werden dabei in marktüblicher Form entweder getrocknet mit einem Wassergehalt von 1 bis 10 mol oder ungetrocknet mit einem Wassergehalt von 10 bis 40 mol Wasser pro Mol Heteropolysäure eingesetzt. Die schnelle Deaktivierung des Heteropolysäure-Katalysators erweist sich insbesondere bei kontinuierlich geführten
- 25 Copolymerisationen und Prozessen mit wiederverwendetem Katalysator als besonders nachteilig, da sie zu sinkenden Polymerisationsumsätzen führt.
- Es bestand daher die Aufgabe ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von THF-Copolymeren mit alpha, omega-Diolen bereitzustellen, das zur Herstellung von THF-Copolymeren mit alpha, omega-Diolen mit gleichbleibenden Copolymerisationsumsätzen auch bei wiederverwendetem Heteropolysäure-Katalysator geeignet ist.
- 30 Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von THF und alpha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff in dem eingesetzten alpha, omega-Diol kleiner 15 ppm, bevorzugt 10 ppm, besonders bevorzugt kleiner 5 ppm, ist.

Unter organisch gebundenem Stickstoff werden in dieser Anmeldung insbesondere Amine oder organische Ammoniumverbindungen verstanden. Ihre Bestimmung erfolgt durch eine aus der Literatur, bspw. F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991, Kap. 37, S. 382-384, bekannte Chemolumineszenzbestimmung.

Als alpha, omega-Diole werden marktübliche C₂- bis C₁₀-Alkandiole, mit Ausnahme von 1,4-Butandiol, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methylbutandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, niedermolekulare THF-Copolymere mit den hier genannten C₂- bis C₁₀-Alkandiole mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt werden als Comonomere niedermolekulare THF-Copolymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton und Neopentylglykol, besonders bevorzugt Neopentylglykol eingesetzt. 1,4-Butandiol ist kein Comonomer im Sinne dieser Erfindung, da es zum Homopolymer Polytetrahydrofuran führt und kein Copolymer ergibt.

Die marktüblichen alpha, omega-Diole technischer Qualität werden mit an sich bekannten Verfahren behandelt, um den Gesamtanteil des organisch gebundenen Stickstoffs auf unter 10 ppm zu senken.

Eine Möglichkeit zur Reinigung von festen alpha, omega-Diolen technischer Qualität zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Umkristallisieren des alpha, omega-Diols aus organischen Lösungsmitteln.

Als organische Lösungsmittel sind C₁ bis C₁₀-Alkohole wie zum Beispiel Methan, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, C₁ bis C₁₀-Ether wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Diethylether, Butylmethylether oder halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform oder Dichlormethan oder deren Gemische, geeignet. Bevorzugt werden C₁- bis C₁₀-Alkohole, besonders bevorzugt Methanol verwendet.

Im Produktionsmaßstab bietet sich weiterhin die an sich bekannten Schicht- oder Suspensionskristallisation an, bei der die Reinigung durch Kristallisation aus der Schmelze erreicht wird und Verunreinigungen in der Schmelze zurückbleiben.

Eine weitere Reinigungsform für die erfindungsgemäß verwendeten alpha, omega-Diole ist die Lösungsmittel-Extraktion einer gesättigten, wässrigen, alkoholischen oder tetrahydrofuranhaltigen Lösung des alpha, omega-Diols mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder olefinischen C₄- bis C₁₅-Kohlenwasserstoffen oder C₄- bis C₁₅-Ethern. Es können jedoch auch Kohlenwasserstoffe eingesetzt

werden, die gegebenenfalls Halogenatome wie Chlor enthalten. Ferner sind auch Gemische der oben genannten Stoffklassen zur Extraktion geeignet, die einen Anteil von mindestens 50 Gew.-% des Kohlenwasserstoffs oder Ethers aufweisen.

- 5 Im Produktionsmaßstab können Flüssig-Flüssig-Extraktion ein- oder mehrstufig, im Allgemeinen bis zu 5 Stufen, in üblicher Weise durchgeführt. Geeignete Apparaturen und Verfahrensweisen sind dem Fachmann bekannt und z.B. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release“ beschrieben. Diskontinuierliche Extraktionen können beispielsweise im Rührbehälter ausgeführt werden. Beispi-
- 10 le für die kontinuierliche Extraktion sind die Verwendung von Siebbodenkolonnen, Rührkolonnen und Extraktionsbaterien, wie z.B. Mixer-Settler. Auch Membranextraktoren, wie z.B. Hohlfasermodule, können angewendet werden.

- Weiterhin können alle bekannten anorganischen und organischen Ionentauscher, wie
- 15 sie beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, electronic release, 2000, bekannt sind, zur Entfernung des organisch gebundenen Stickstoffs aus den alpha, omega-Diolen verwendet werden. Geeignete saure Ionenaustauscher, auch Kationentauscher genannt, sind stark saure Ionenaustauscher, die an ein organisches polymeres Grundgerüst über Benzolgruppen gebundene Sulfon-
- 20 säuregruppen enthalten, und beispielsweise in Form der Handelsprodukte Amberlite® Ir 120, Amberjet® 1200 H und Duolite® C20 von der Firma Rohm & Haas, Darmstadt, Dowex® HCR von der Firma Dow Chemical, Midland, Michigan, USA, Lewatit® K2621 und Lewatit® S100 der Firma Bayer AG, Leverkusen vertreiben werden, in allen möglichen Formen, beispielsweise körnig oder als Gel. Geeignet sind auch schwach saure
- 25 Ionenaustauscher, in der Regel ein Polyacrylate, die beispielsweise in Form der Handelsprodukte Amberlite® IRC 76 und Duolite® C433 von der Firma Rohm & Haas, Darmstadt vertrieben werden. Geeignet sind zudem Tonerden und Zeolithe in der H-Form. Bei kontinuierlicher Durchführung der Copolymerisation kann das alpha, omega-Diol über einen mit Ionenaustauscher gefüllten Vorreaktor in den Polymerisationsreak-
- 30 tor geleitet werden. Vorteilhafterweise wird das alpha, omega-Diol im Gemisch mit THF sowie gegebenenfalls einem Kohlenwasserstoff und Wasser also dem Reaktionsmedium der Polymerisation, über den Ionentauscher geleitet.

- Von den für die erfindungsgemäß verwendeten alpha, omega-Diole geeigneten Reini-
- 35 gungsverfahren zur Entfernung des organisch gebundenen Stickstoffs auf weniger als 5 ppm ist die Behandlung mit Ionentauschern bevorzugt.

- Es werden erfindungsgemäß 1 bis 60 Gew.-% des alpha, omega-Diols bezogen auf das eingesetzt Tetrahydrofuran, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3
- 40 bis 20 Gew.-% in die Copolymerisation eingesetzt.

5 Tetrahydrofuran wird in einer Menge von 40 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus THF und alpha, omega-Diol, bevorzugt in einer Menge von 60 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 97 Gew.-%, in der Copolymerisation verwendet.

10 Die Copolymerisation des THF mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie zum Beispiel in EP-A 126 471 beschrieben ist.

15 Die erfindungsgemäße Copolymerisation wird bevorzugt in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs durchgeführt. Im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff wird Wasser aus der Copolymerisationslösung abdestilliert. Unter Gemisch wird dabei in dieser Anmeldung neben üblichen nicht-azeotropen Gemischen ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Azeotrop verstanden. Diese Fahrweise ist in der deutschen Patentanmeldung Nr. 102 399 47.6 vom 30.08.2002 der BASF-Aktiengesellschaft mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren“, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

20 Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sollen zur Azeotropbildung mit Wasser geeignet sein. Als Kohlenwasserstoff werden zum Beispiel aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt. Im einzelnen sein z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder 25 Naphthalin genannt, von denen Pentan, Cyclopentan und Octan bevorzugt sind und Pentan besonders bevorzugt ist.

Die Kohlenwasserstoffe werden dem Frischzulauf der Copolymerisation in einer Menge von 1×10^{-4} Gew.-% (entsprechend 1 ppm) bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Frischzulauf aus alpha, omega-Diol und THF, bevorzugt 1 ppm bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Kohlenwasserstoff in den Kopf der Destillationskolonne zur Abtrennung des Gemisches aus Kohlenwasserstoff und Wasser einzuleiten. Über die Gesamtmenge an Wasser, die aus der Copolymerisation ausgeschleust wird, kann das jeweilige Molgewicht eingestellt werden. Im allgemeinen bindet 1 Mol Heteropolysäure 10 bis 40 Moleküle Wasser durch koordinative Bindung. Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren sollten 35 sollten etwa 1 bis 10 Moleküle Wasser pro Molekül Heteropolysäure enthalten. Zudem wird durch die Copolymerisation mit den als Comonomer verwendeten alpha, omega-Diolen Wasser frei. Je höher der Wassergehalt der Copolymerisationslösung ist, desto 40 niedriger ist das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymerisats.

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Polymeren verstanden.

5

Heteropolysäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind anorganische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie
10 eines Nichtmetalles, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seien die Dodecawolframphosphorsäure $H_3(PW_{12}O_{40})$ oder die Decamolybdophosphorsäure $H_3(PMo_{12}O_{40})$ genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktinoide oder Lanthanoide enthalten (Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979), 308). Die Heteropolysäuren
15 können allgemein durch die Formel $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ mit n = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopolyoxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Katalysatoren Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Siliziummolybdänsäure und Siliziumwolframsäure besonders gut geeignet.

20

Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren können sowohl getrocknet (1 bis 10 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure) oder ungetrocknet (10 bis 40 Mol Wasser/Heteropolysäure) in der Copolymerisation verwendet werden.

25

Das im Copolymerisationsreaktor vorhandene Wasser, bei dem es sich zum Teil um Kristallwasser aus der Heteropolysäure und zum Teil um während der Reaktion entstandenes Wasser handelt, wird als Gemisch des mit dem Frischzulauf zugesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei einer Temperatur von 40 bis 120°C, besonders
30 bevorzugt von 50 bis 70°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar, bevorzugt 230 mbar mit Hilfe einer üblichen Destillationseinrichtung direkt aus der Copolymerisation, das heißt aus dem Copolymerisationsreaktor ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte wie Phasentrennungen, abgetrennt.

35

Der entstehende Brüden wird bevorzugt in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; jedoch sind auch Quench und Einspritzkondensatoren möglich. Das anfallende Kondensat wird zur Auskreisung des Wassers der Lösemittelaufarbeitung zugeführt. Besonders günstig ist eine teilweise Rückführung des Kondensats in den Reaktor, d.h. eine Abführung der Reaktionswärme mittels Siedekühlung. Zur Erreichung möglichst hoher Wassergehalte im abzuziehenden Kondensat kann zwischen Reaktor

und Kondensator noch eine mehrstufige, mit dem Rückführkondensat als Rücklauf beaufschlagte Gegenstrom-Rektifikationskolonne eingefügt sein.

5 In einer weiteren Ausführungsform wird gleichzeitig mit dem Gemisch des in die Copolymerisation eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser THF abdestilliert, welches abhängig vom Kohlenwasserstoff ein ternäres Azeotrop bilden kann.

10 Der im Gemisch mit Wasser abdestillierte Kohlenwasserstoff oder die Gemische von Wasser und Kohlenwasserstoff mit Tetrahydrofuran können mit einem geeigneten festen Adsorbtionsmittel, beispielsweise an Molekularsiebe getrocknet und erneut in die Copolymerisation zurückgeführt werden. Auch eine Phasentrennung in eine wässrige Phase und den Kohlenwasserstoff ist denkbar. Die wässrige Phase enthält bis 5 Gew.-% an THF, bevorzugt < 1 Gew.-%. Ferner enthält sie in Konzentrationen < 1 Gew.-% den jeweiligen Kohlenwasserstoff. THF und der Kohlenwasserstoff können 15 durch destillative Aufarbeitung der wässrigen Phase zurückgewonnen werden und zurückgeführt werden. Die wässrige Phase kann jedoch auch verworfen werden.

20 Die nach dem Abtrennen des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verbliebene Copolymerisationslösung wird bevorzugt in einen Phasenscheider überführt. Durch Zugabe von weiteren Mengen an Kohlenwasserstoff trennt man die Heteropolysäure aus der Produktphase ab. Die Heteropolysäure wird bevorzugt für die nächste Copolymerisation wiederverwendet. Dieses an sich, beispielsweise aus EP-A 181 621 bekannte Verfahren führt zur Nachfällung der Heteropolysäure aus der organischen Phase. Als Kohlenwasserstoff wird bevorzugt der bereits in die Copolymerisation eingesetzte Kohlenwasserstoff verwendet. Die Heteropolysäure wird bevorzugt für die nächste Copolymerisation wiederverwendet. 25

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich als auch in semi-batch-Fahrweise ausgeführt werden. Unter semi-batch-Fahrweise oder halbkontinuierlicher Fahrweise wird dabei verstanden, dass die Heteropolysäure mit 20 bis 50 Gew.-% der anderen Edukte vorgelegt wird. Im Verlauf der Reaktionszeit wird der verbleibende Rest der Edukte dann zudosiert. Für die kontinuierliche und diskontinuierliche Fahrweise wird zweckmäßigerweise die Heteropolysäure in Mengen von 1 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 5 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 35 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomeren (THF und alpha,omega-Diole), eingesetzt. Es ist auch möglich größere Mengen an Heteropolysäure zum Reaktionsgemisch zu geben.

40 Die Heteropolysäure kann in fester Form der Umsetzung zugeführt werden, worauf sie durch das Inkontaktbringen mit den weiteren Reaktanten nach und nach unter Ausbil-

5 dung der flüssigen Katalysatorphase solvatisiert wird. Man kann auch so verfahren, dass man die feste Heteropolysäure mit dem zu verwendenden alpha,omega Diol und/oder dem THF anmischst und die dabei erhaltene Katalysatorlösung als flüssige Katalysatorphase in den Reaktor leitet. Dabei kann sowohl die Katalysatorphase als auch das monomere Ausgangsmaterial im Reaktor vorgelegt werden. Es können aber auch beide Komponenten gleichzeitig in den Reaktor eingeleitet werden.

10 Wasser wird bei kontinuierlicher Fahrweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 – 3,5-Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer THF und Comonomer, üblicherweise über eine Füllstandsregelung gesteuert in den Reaktor eindosiert. Zweckmäßigerweise wird frisches Monomer in dem Maße zugeführt, wie Produkt und nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden. Auf diese Weise kann auch die Verweilzeit, mithin die Polymerisationszeit, gesteuert werden, womit ein weiteres Mittel zur Beeinflussung und Einstellung des mittleren Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung des entstehenden Polymeren zur Verfügung steht.

15 Die Copolymerisation kann durch eine online-Leitfähigkeitsmessung verfolgt und gesteuert werden.

20 Ein Abbruch der Copolymerisation bei diskontinuierlicher Fahrweise ist in einem Leitfähigkeitsbereich zwischen 0,1 – 2,5 μS je nach gewünschtem Zielmolekulargewicht bevorzugt. Zur besseren Stabilisierung der organischen Produktphase vor oxidativen Schädigung können dieser 10 – 500 ppm, besonders bevorzugt 50 – 300 ppm eines Radikalfängers zugegeben werden. Als Radikalfänger eignen sich besonders 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-kresol (BHT).

25 Die Steuerung des mittleren Molekulargewichts über den Wert der elektrischen Leitfähigkeit der Copolymerisationslösung ist ausführlich in der deutschen Anmeldung DE 10259036.2 vom 17.02.2002 der Anmelderin, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, offenbart.

30 Im allgemeinen wird die Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur beim chargenweisen Verfahren während eines Zeitraums von 0,5 bis 70 Stunden, vorzugsweise von 5 bis 50 Stunden und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Stunden durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden üblicherweise Verweilzeiten von 1 bis 50 und vorzugsweise von 10 bis 40 Stunden eingestellt. Zu Beginn einer kontinuierlichen Umsetzung benötigt das beschriebene Reaktionssystem eine gewisse Zeit bis sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat und wäh-

rend der es vorteilhaft sein kann, den Reaktorauslass geschlossen zu halten, also keine Produktlösung aus der Reaktionsapparatur auszutragen.

5 Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C vorgenommen. Vorteilhaft wird dabei unter Atmosphärendruck gearbeitet, die Umsetzung unter Druck, vornehmlich unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, kann sich aber gleichfalls als zweckmäßig und vorteilhaft erweisen.

10 Die Reaktoren sollten sowohl bei der chargenweisen, der semi-batch-Fahrweise als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensweise mit leistungsfähigen Mischeinrichtungen, beispielsweise Rührwerken, ausgestattet sein.

15 Als Reaktor sind alle dem Fachmann bekannten Flüssigreaktoren mit inerter oder/und externer freie Flüssigkeitsoberfläche zur notwendigen Abdampfung der wasserhaltigen Brüden, bei denen in der Flüssigkeit genügend hohe Scherkräfte zur Suspendierung der Katalysatorphase in der homogenen Monomer/Polymerphase erreicht werden, geeignet (Rührkessel, Umlaufreaktoren, Strahlschleife, pulsierte Einbauten). Eine besonders günstige Bauart ist die Ausführung als Strahlschleife, da hier die notwendige Temperierung des Reaktors auf einfache Weise in den Flüssigumlaufstrom integriert
20 werden kann. Aus der Reaktionsmischung wird kontinuierlich oder diskontinuierlich das wasserhaltige Gemisch des Kohlenwasserstoffs abgedampft und der Wassergehalt des Reaktorinhaltes so auf reaktionstechnisch günstige Werte eingestellt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei beliebige Inertgase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden können. Die Reaktanten werden vor ihrer Verwendung von gegebenenfalls darin enthaltenem Wasser und Peroxiden befreit.

30 Dabei kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangements, beispielsweise in Rohrreaktoren, welche mit Innenausbauten ausgestattet sind, die eine gute Durchmischung der emulsionsartigen Copolymerisationsansatzes gewährleisten oder aber auch in Rührkesselkaskaden ausgeführt werden.

35 Unter einem emulsionsartigen Copolymerisationsansatz versteht man einen bei Wassergehalten von 2 bis 10 mol Wasser/pro Mol Heteropolysäure.

40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyoxyalkylenglykole, insbesondere Copolymere von THF und Neopentylglykol, wirtschaftlich, ohne Verlust der Katalysatoraktivität und in guter Ausbeute, selektiv und mit einer engen Molekulargewichtsver-

teilung sowie in reiner Form mit niederen Farbzahlen erhalten werden. Die Copolymere weisen Einbauraten des alpha,omega-Diol-Comonomers von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und mittlere Molekulargewichte M_n von 600 bis 6000 auf. Die erfindungsgemäß herstellbaren Polyoxyalkylenglykole finden beispielsweise zur Herstellung spezieller Polyurethane, die als hochelastische Verbundwerkstoffe geeignet sind. Ein Polyurethanpolymer, welches die erfindungsgemäß herstellbaren Copolymere beinhaltet, weist eine hohe Verlängerung nach dem Bruch, eine geringe Spannungsänderung bei Verlängerung, einen geringen Hystereseverlust beim Ausdehnen und Zusammenziehen sowie eine hohe Elastizität auch bei extremer Kälte auf.

10

Beispiele

Bestimmung der OH-Zahl

15 Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

20 Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuss an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs

25

Die Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs erfolgte nach der bei Fr. Ehrenberger, Quantitative Organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991, Seiten 382-384, beschriebenen Methode mit einem ANTEK 9000 Vertikal N-Analysator der Firma ANTEK.

30

Beispiel 1

35 In einem 10 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung und aufgesetzter Gegenstromrektifikationskolonne (30 theoretische Stufen) wurde ein Gemisch aus 5047 g THF und 266 g Neopentylglykol technischer Qualität zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Rühren 4125 g einer Dodecaphosphorwolframsäure ($H_3PO_4 \cdot x H_2O$ mit $x = 4-7$) gegeben. Die erhaltene Emulsion wurde bei 95°C 5 h gerührt. Im Anschluss wurden 200 g/h eines Gemisches aus Neopentylglykol/THF/n-Pentan, welches zu 5 Teilen aus marktüblichem NPG (Gehalt an organischem Stickstoff 15 ppm), zu 2 Teilen aus Pentan und zum Rest aus THF besteht, kontinuierlich

40

über einen Vorreaktor, gefüllt mit Kationenaustauscher (Lewatit® S100 der Firma Bayer AG, Leverkusen) in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach dem Durchgang durch den Vorreaktor wies das NPG nach Entfernung der leichtflüchtigen Komponenten noch einen Gehalt an < 1 ppm organisch gebundenen Stickstoff auf. Die Reaktionstemperatur wurde auf 66-67°C gehalten. Das dabei abdampfende THF/Pentan/Wassergemisch wurde kondensiert. Anfallendes Wasser wurde nach erfolgter Phasentrennung verworfen.

Der kontinuierlich erhaltene Reaktionsaustrag des Polymerisationsreaktors wurde mit 250 g Pentan versetzt und einer Phasentrennung unterworfen. Die schwere Katalysatorphase wurde in den Polymerisationsreaktor zurückgefahren. Die obere Phase wurde bei 20°C über eine Kombination aus Kationen- und Anionentauscher gefahren, welche jeweils als Festbett angeordnet waren.

Aus dem so von Säurespuren befreiten Reaktorausstrag wurde bei 1,0 bar und 75°C THF einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgefahren. Bei 15 mbar und 170°C wurde dann das nicht umgesetzte NPF ebenfalls einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgefahren.

Der durch Probennahme Copolymerisationsumsatz betrug am Anfang des Versuchs ca. 37 %. Innerhalb einer Versuchsdauer von 2000 h desaktivierte der Katalysator nur unmerklich. Nach 2000 Betriebsstunden betrug der mittlere Polymerisationsumsatz 36 %. Dies entspricht einer mittleren Desaktivierung von 0,012 %/Tag. Es wurde ein Copolymeres mit einer mittleren OH-Zahl von 58 mg KOH/g erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 1 wurde analog mit marktüblichem NPG technischer Qualität (Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff 15 ppm) wiederholt, jedoch wurde der mit Ionenaustauscher gefüllte Vorreaktor entfernt.

Der durch Probennahme bestimmte Copolymerisationsumsatz betrug am Anfang des Versuchs 37 %. Innerhalb einer Versuchsdauer von 2000 h desaktivierte der Katalysator stark. Nach 2000 Betriebsstunden betrug der mittlere Polymerisationsumsatz 30,6 %. Dies entspricht einer mittleren Desaktivierung von ca. 0,08 %/Tag.

Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von THF und alpha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff im alpha, omega-Diol kleiner 15 ppm ist.
5
2. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des alpha, omega-Diols an organisch gebundenem Stickstoff kleiner 10 ppm ist.
10
3. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des alpha, omega-Diols an organisch gebundenem Stickstoff durch Behandlung von alpha, omega-Diolen technischer Qualität durch Umkristallisation, Lösungsmittel-Extraktion oder durch Behandlung mit einem Ionentauscher erzielt wird.
15
4. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein C₂- bis C₁₀-Alkandiol oder ein THF-Copolymeres mit C₂- bis C₁₀-Alkandiolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton als alpha, omega-Diol eingesetzt wird.
20
5. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 3 bis 20 Gew.-% alpha, omega-Diol, bezogen auf Tetrahydrofuran, eingesetzt werden.
25
6. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird.
30
7. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich geführt wird.
8. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation bei Temperaturen von 20 bis 100°C durchgeführt wird.
35

9. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Neopentylglykol als alpha, omega-Diol verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 158 229 A (ASAHI CHEMICAL IND) 16 October 1985 (1985-10-16) claim 5 examples 1-16 example 8	1-9
X	EP 1 004 610 A (ASAHI CHEMICAL IND) 31 May 2000 (2000-05-31) examples 1-5, 6-9 together with page 4 lines 50-50	1-9
A	EP 0 126 471 A (ASAHI CHEMICAL IND) 28 November 1984 (1984-11-28) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2004

Date of mailing of the international search report

29/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003336

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0158229	A	16-10-1985	JP 1964405 C	25-08-1995
			JP 6099554 B	07-12-1994
			JP 61204223 A	10-09-1986
			JP 2004299 C	20-12-1995
			JP 7013139 B	15-02-1995
			JP 60203633 A	15-10-1985
			JP 61120830 A	07-06-1986
			JP 61123626 A	11-06-1986
			JP 2017441 C	19-02-1996
			JP 7030176 B	05-04-1995
			JP 61123628 A	11-06-1986
			DE 3563447 D1	28-07-1988
			EP 0158229 A1	16-10-1985
			US 4658065 A	14-04-1987
			US 4792627 A	20-12-1988
			KR 8701646 B1	18-09-1987
EP 1004610	A	31-05-2000	JP 2000001539 A	07-01-2000
			JP 2000001540 A	07-01-2000
			EP 1004610 A1	31-05-2000
			US 6414109 B1	02-07-2002
			CN 1105133 B	09-04-2003
			WO 9965968 A1	23-12-1999
			TW 444032 B	01-07-2001
EP 0126471	A	28-11-1984	JP 1483735 C	27-02-1989
			JP 59215320 A	05-12-1984
			JP 63030931 B	21-06-1988
			JP 1483736 C	27-02-1989
			JP 59221326 A	12-12-1984
			JP 63030932 B	21-06-1988
			CA 1216597 A1	13-01-1987
			DE 3473604 D1	29-09-1988
			EP 0126471 A2	28-11-1984
			KR 8601766 B1	21-10-1986
			US 4568775 A	04-02-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003336

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 158 229 A (ASAHI CHEMICAL IND) 16. Oktober 1985 (1985-10-16) Anspruch 5 Beispiele 1-16 Beispiel 8	1-9
X	EP 1 004 610 A (ASAHI CHEMICAL IND) 31. Mai 2000 (2000-05-31) examples 1-5, 6-9 together with page 4 lines 50-50	1-9
A	EP 0 126 471 A (ASAHI CHEMICAL IND) 28. November 1984 (1984-11-28) das ganze Dokument	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0158229 A	16-10-1985	JP 1964405 C	25-08-1995
		JP 6099554 B	07-12-1994
		JP 61204223 A	10-09-1986
		JP 2004299 C	20-12-1995
		JP 7013139 B	15-02-1995
		JP 60203633 A	15-10-1985
		JP 61120830 A	07-06-1986
		JP 61123626 A	11-06-1986
		JP 2017441 C	19-02-1996
		JP 7030176 B	05-04-1995
		JP 61123628 A	11-06-1986
		DE 3563447 D1	28-07-1988
		EP 0158229 A1	16-10-1985
		US 4658065 A	14-04-1987
		US 4792627 A	20-12-1988
		KR 8701646 B1	18-09-1987
EP 1004610 A	31-05-2000	JP 2000001539 A	07-01-2000
		JP 2000001540 A	07-01-2000
		EP 1004610 A1	31-05-2000
		US 6414109 B1	02-07-2002
		CN 1105133 B	09-04-2003
		WO 9965968 A1	23-12-1999
		TW 444032 B	01-07-2001
EP 0126471 A	28-11-1984	JP 1483735 C	27-02-1989
		JP 59215320 A	05-12-1984
		JP 63030931 B	21-06-1988
		JP 1483736 C	27-02-1989
		JP 59221326 A	12-12-1984
		JP 63030932 B	21-06-1988
		CA 1216597 A1	13-01-1987
		DE 3473604 D1	29-09-1988
		EP 0126471 A2	28-11-1984
		KR 8601766 B1	21-10-1986
		US 4568775 A	04-02-1986